УДК: 665.65

10.5281/zenodo.10799260

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УСТАНОВКИ КЛАУС ПО ПРОИЗВОДСТВУ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ НА МУБАРЕКСКОМ ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ЗАВОДЕ





Рахматов Худоёр
Исполняющий обязанности профессора Каршинского инженерно-экономического института, к.э.н., Карши, Узбекистан
E-mail: xudoyorraxmatov@gmail.com
ORCID ID: 0000-0003-4976-5541

Нурбобоев Навруз Тулкин угли
Каршинский инженерно-экономический институт, Карши, Узбекистан

Аннотация. *В данной статье представлен опыт модернизации устройства Клауса цеха производства серы на АО «Мубаракский газоперерабатывающий завод» (МГПЗ). На термической стадии процесса предложены мероприятия по замене контактного устройства ловушки серы и обогащению воздуха кислородом. Принятые меры по модернизации предприятия по производству серы позволили увеличить выпуск продукции (элементарной серы), снизить нагрузку на основное и вспомогательное оборудование завода, обеспечить бесперебойную работу устройства. Также показаны пути повышения степени конверсии сероводорода в элементарную серу с использованием нового типа катализатора CRS.*

Ключевые слова: *процесс Клауса, сероводород, сероводородсодержащий газ, сероуглерод, сульфидный ангидрид, элементарная сера, мембранное устройство, модернизация, обогащение кислородом, реакции окисления.*

MUBORAK GAZNI QAYTA ISHLASH ZAVODIDAGI ELEMENTAR OLTINGUGURT ISHLAB CHIQARISH UCHUN KLAUS QURILMASINING SAMARADORLIGINI OSHIRISH

Rahmatov Xudoyor
Qarshi muhandislik-iqtisodiyot institutining professori vazifasini bajaruvchi, k.f.n., Qarshi, O‘zbekiston

Nurboboev Navro‘z To‘lqin o‘g‘li
Qarshi muhandislik-iqtisodiyot instituti, Qarshi, O‘zbekiston

Annotatsiya. *Ushbu maqolada “Muborak gazni qayta ishlash zavodi” AJ (MGQIZ) qoshidagi oltingugurt ishlab chiqarish tsexini Klaus qurilmasini modernizatsiya qilish tajribasi taqdim etildi. Jarayonning termal bosqichida oltingugurtni ushlab qoluvchi tuzog‘ining kontakt moslamasini almashtirish va havoni kislorod bilan boyitish bo‘yicha chora-tadbirlar taklif etiladi. Oltingugurt ishlab chiqarish korxonasini modernizatsiya qilish bo‘yicha ko‘rilgan chora-tadbirlar mahsulot (elementar oltingugurt) ishlab chiqa-*

rishni ko'paytirish, qurilmaning asosiy va yordamchi uskunalariga yuklamani kamaytirish, qurilmaning uzluksiz ishlashini ta'minlash imkonini berilgan. Shuningdek, yangi CRS turdagi katalizator qo'llanilishi bilan vodorod sulfidning elementar oltingugurtga konversiya darajasini oshirish yo'llari ko'rsatib o'tilgan.
Kalit so'zlar: *Klaus jarayoni, vodorod sulfid, vodorod sulfidini o'z ichiga olgan gaz, uglerod sulfidi, sulfid angidridi, elementar oltingugurt, membranali qurilma, modernizatsiya, kislorodli boyitish, oksidlanish reaktsiyalari.*

INCREASING THE EFFICIENCY OF THE KLAUS ELEMENTAL SULFUR PRODUCTION PLANT AT THE MUBAREK GAS PROCESSING PLANT

Rahmatov Khudoyor
Acting professor of the Karshi Engineering-Economics Institute, Ph.D., Karshi, Uzbekistan

Nurboboev Navro'z To'lqin o'g'li
Karshi Engineering-Economics Institute, Karshi, Uzbekistan

Abstract. *This article presents the experience of modernizing the Claus device of the sulfur production plant at Mubarak Gas Processing Plant JSC (MGPP). At the thermal stage of the process, measures are proposed to replace the contact device of the sulfur trap and enrich the air with oxygen. The measures taken to modernize the sulfur production enterprise made it possible to increase product output (elemental sulfur), reduce the load on the main and auxiliary equipment of the plant, and ensure uninterrupted operation of the device. Ways to increase the degree of conversion of hydrogen sulfide to elemental sulfur using a new type of CRS catalyst are also shown.*
Keywords: *Claus process, hydrogen sulfide, hydrogen sulfide-containing gas, carbon disulfide, sulfide anhydride, elemental sulfur, membrane device, modernization, oxygen enrichment, oxidation reactions.*

Введение. С середины прошлого века интенсивно вовлекается в переработку нефть с повышенным содержанием серы. Типовые схемы переработки нефти включают в себя процессы очистки от сернистых соединений в присутствии катализаторов под давлением водорода (гидроочистка, гидрокрекинг). При очистке углеводородного сырья образуется сероводородсодержащий газ, который направляется на получение серы или серной кислоты. В настоящее время более 90 % выпускаемой в России серы производится таким способом. Отделение H_2S происходит на установках аминовой очистки и отпарки кислых стоков. В последнем случае газ помимо H_2S содержит аммиак [1].

Первые промышленные установки получения серы позволяли утилизировать 80-90 % образующегося сероводородсодержащего газа. Оставшийся сероводородсодержащий газ сжигался в печах дожига и в виде диоксида серы выбрасывался в атмосферу.

Литературный анализ и методы. С каждым годом экологические требования ужесточаются, а также усиливается контроль за мониторингом выбросов от промышленных предприятий.

Переработка сероводородного газа в АО «МГПЗ» производится по четырехступенчатому окислительному методу

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 1
March 2024

Клауса с применением одной термической и трех каталитических ступеней. Мощность установки по сырью составляет 7 тыс. т в год. Производительность установки может варьироваться в интервале 60-120 % от номинальной [2].

Процесс утилизации сероводородсодержащего газа по методу Клауса считается наиболее универсальным и экономически эффективным [3]. Этот метод позволяет значительно снизить выброс загрязняющих веществ в окружающую среду, а также получить дополнительное количество товарной продукции.

при подаче воздуха по реакции [4].



$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + S_2 + Q.$$

Стехиометрическое соотношение количества воздуха и сероводорода (отношение объема воздуха к объему сероводородного газа) в зависимости от состава сероводородного газа находится в пределах от 2:1 до 3:1.

Реакции окисления протекает при температуре 1250-1350 °С в зависимости от концентрации H_2S в сероводородном газе и наличия в нем углеводородов и аммиака. При указанной температуре часть сероводородного газа в топке котла-утилизатора превращается в SO_2.

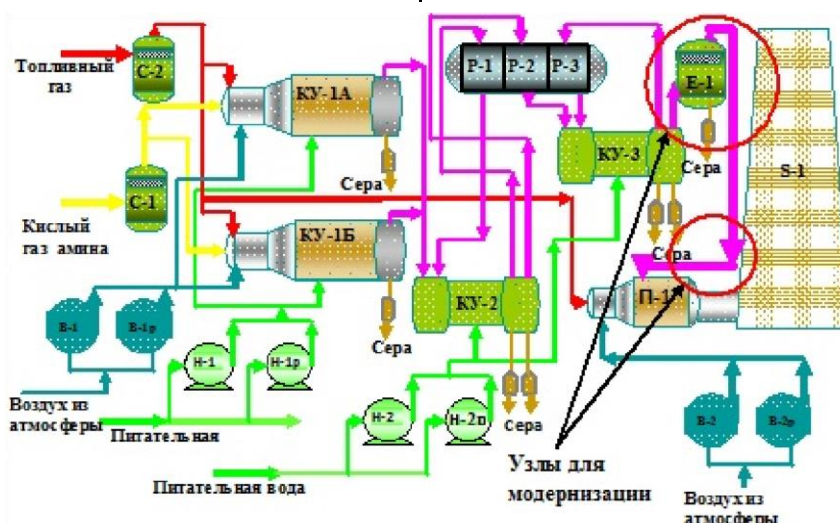


Рис.1. Принципиальная схема установки утилизации сероводородсодержащего газа:

Н-1, Н-1р, Н-2, Н-2р – насос; В-1, В-1р, В-2, В-2р – воздуходувка; С-1, С-2 – сепаратор; КУ-1А, КУ-1Б, КУ-2, КУ-3 – котелутилизатор; Р-1, Р-2, Р-3 – реактор; Е-1 – емкость-сероуловитель; П-1 – печь дожига; S-1– труба печная

На рис. 1 представлена принципиальная схема установки утилизации сероводородсодержащего газа и производства гранулированной серы, применяемая на АО «МГПЗ».

Термическая стадия процесса заключается в высокотемпературном сжигании сероводорода в топке котла-утилизатора

Также в процессе возможно протекание побочных реакций с образованием COS, CS_2, CO, H_2 и сгорание углеводородов и аммиака.

При охлаждении газов после термической ступени происходят следующие процессы:

- ассоциация молекул S_2 в S_6 и S_8;

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 1
March 2024

- ассоциация молекул серы S_6 в S_8;
- конденсация серы.

При выборе оптимального режима работы установки производства серы по методу Клауса используется значение равновесной конверсии сероводорода [2]. Равновесная конверсия серо водорода в первую очередь зависит от температуры в камере сгорания термической ступени. Достичь равновесную конверсию в реальных условиях не представляется возможным, так как на равновесие системы влияют следующие факторы: давление, соотношение H_2S:O_2, содержание углеводородных газов, CO_2, H_2O и др. [5].

Равновесная конверсия сероводорода на термической стадии составляет не более 70 %. С учетом каталитических стадий процесса конверсия сероводорода увеличивается до 95 – 95 % [6].

На каталитических ступенях процесса при температуре от 240 до 320 °С (слой катализатора CRS 31 и слой катализатора CR 3S производства компании «Axens» в конверторе I ступени Р-1), от 215 до 260 °С (слой катализатора CRS 31 в конверторе II ступени Р-2) и от 205 до 225 °С (слой катализатора CRS 31 в конверторе III ступени Р-3) на катализаторе происходит конверсия H_2S и SO_2 с образованием серы. При наличии алюмооксидного катализатора на ступени I конверсии происходит гидролиз COS и CS_2. Состав катализаторов приведен в табл.

Применение трех каталитических ступеней способствуют увеличению выхода серы вследствие более низкой температуры реакций в третьей ступени по сравнению с первой и второй. Отвод серы из газовой фазы сдвигает равновесие в сторону увеличения выхода и снижает температуру точки росы серы в технологическом газе. Выход серы составляет 98 % масс.

Непрореагировавший сероводород сжигается в печи дожига П-1 со сбросом отходящих газов в атмосферу через существующую дымовую трубу S-1 высотой 125 м.

Цель работы. В ходе эксплуатации установки утилизации сероводородсодержащего газа и производства серы

Таблица 1

Характеристики катализаторов процесса Клауса

№ п.п.	Показатель/марка катализатора	Катализатор Клауса марки CR 3S	Катализатор Клауса марки CRS 31
1	Состав, % вес.	Al_2O_3 – не менее 93,8 Na_2O – не более 0,0024	TiO_2 – не менее 85
2	Агрегатное состояние	твердое	твердое (экструдаты)
3	Диаметр гранул, мм	3÷6	3÷4
4	Средняя насыпная плотность, т/м^3	0,68÷0,74	0,92

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 1
March 2024

выявлены следующие недостатки:

- унос капельной серы с технологическим газом;

- конденсация серы в трубопроводе до печи дожига.

Возможными причинами вышеуказанных процессов является:

- неэффективная работа сероуловителя Е-1, связанная с неудовлет-ворительной работой сетчатого каплеуловителя, а также недостаточным внутренним объемом сероуловителя;

- увеличенная проектная нагрузка по расходу сероводородного газа на каждый котелутилизатор с 315 до 395 м^3/ч, что связано с высокой скоростью технологического газа в сероуловителе;

- большая протяженность трубопровода от сероуловителя до печи дожига (104 м) и недостаточная его теплоизоляция (40 мм).

Технические решения. Проблема уноса капельной серы устраняется установкой более эффективного лопаточного каплеуловителя в действующей сероуловитель и снижением линейной скорости технологического газа в сероуловителе.

Объем действующего сероуловителя Е-1 составляет 0,57 м^3, скорость потока газа в нем – 2,97 м/с. В качестве контактного устройства используется сетка Панченко. Опыт эксплуатации установки показал, что сетка Панченко не способна предотвратить унос капельной серы с сероуловителя в трубопровод до печи дожига при используемых технологических режимах.

Нами предлагается заменить сетчатый каплеуловитель на лопаточный каплеуловитель, что снизит унос капельной серы с технологическим газом. Данная модернизация позволяет увеличить отбор жидкой серы и снизить выбросы загрязняющих веществ в окружающую среду.

Лопаточный каплеуловитель способствует отделению капельной жидкости при горизонтальном прохождении газового потока. Газовый поток, содержащий капельную жидкость, направляется через камеры каплеуловителя, конструкция которых обеспечивает максимальное воздействие на газовый поток.

Благодаря конструкции контактного устройства лопаточного каплеуловителя на капли жидкости воздействуют инерционные силы. Капли ударяются о поверхность профилей, где образуют жидкую пленку, которая затем сливается под действием силы тяжести. Отделительные камеры специальной формы обеспечивают надлежащий слив жидкости, одновременно улавливая очень мелкие капли.

Внедрение нового лопаточного каплеуловителя в АО «МГПЗ» позволило увеличить выпуск продукции (элементарной серы) и снизить нагрузку на воздуходувки и печи дожига.

В продолжение работ по модернизации установки производства серы определили, что снижение скорости газа в сероуловителе можно достичь двумя путями:

– увеличить объем сероуловителя при сохранении расхода технологического газа;

– снизить расход технологического газа, поступающего в сероуловитель, за счет обогащения воздуха (для термической стадии процесса Клауса) кислородом и снижения стехиометрического соотношения воздух: сероводородсодержащий газ.

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 1
March 2024

Наиболее эффективным и комплексным, на наш взгляд, является метод обогащения воздуха кислородом. Незначительное увеличение процентного содержания кислорода в воздухе позволяет увеличить мощности установок, повысить коэффициент полноты сгорания сырья в топочной камере котла-утилизатора. В процессе получения сероводородсодержащего газа также образуется аммиачный газ. В результате этого в технологическом газе появляются аммониевые соли, которые закупоривают трубки теплообменного оборудования, трубопроводы, что служит источником для возникновения аварийных ситуаций. Использование воздуха, обогащенного кислородом, способствует разложению аммиака и сводит к минимуму образование аммониевых солей. Кроме того, кислород активизирует горение тощих нефтяных газов с высоким содержанием сероводорода [7].

В АО «МГПЗ» среднее содержание сероводорода в газе составляет 97,0 % масс. с плотностью газа 1,54 кг/м^3. Первоначальная проектная нагрузка по расходу сероводородного газа на установку равнялась 630 м^3/ч. Вследствие того, что на НПЗ для соответствия моторных топлив экологическим требованиям постоянно увеличивается степень очистки от серы, а также, в перспективе, может быть осуществлен переход на переработку высокосернистой нефти, нагрузка на установку производства серы возрастет. Поэтому после согласования с проектной организацией нагрузка по расходу сероводородного газа была увеличена до 790 м^3/ч.

Для сжигания сероводородсодержащего газа предусмотрена подача воздуходувками технологического воздуха для поддержания стехиометрического соотношения «газ-воздух». Производительность воздуходувок составляет 1980 м^3/ч при содержании кислорода 21 % об. При максимальной загрузке установки производства серы отмечается недостаток технологического воздуха для сжигания сероводородного газа. При увеличении концентрации O_2 в технологическом воздухе до 41 % об. количество воздуха, требуемого для сжигания 790 м^3/ч сероводородсодержащего газа (H_2S – 97,0 % об.), снижается до 1378 м^3/ч.

Таким образом, увеличение концентрации O_2 в технологическом воздухе позволяет увеличить производительность установки по сероводородному газу в среднем на 28 % об. [8].

Обогащение технологического воздуха кислородом снижает количество азота, подаваемого в технологический процесс и являющегося балластом. Следовательно, при одинаковом расходе H_2S-содержащего газа линейная скорость газа в сероуловителе при обогащении воздуха кислородом меньше, чем при использовании технологического воздуха, содержащего 21 % об. кислорода.

Обогащение кислородом происходит за счет смешивания обогащенного кислородом воздуха с воздухом, подаваемым в камеру сгорания, для доведения содержания кислорода до требуемого процентного содержания от общего объема подаваемого воздуха.

Первые три способа позволяют использовать кислород высокой чистоты (содержание O_2>95 % об.), однако имеют низкий поток кислорода, что не удовлетворяет требованиям по эксплуатации промышленной установки производства

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 1
March 2024

серы.

Адсорбционные и криогенные установки позволяют получать достаточное количество кислорода (содержание O_2 от 50 до 90 % об.), но требуют больших энергетических затрат (криогенные установки) и высокоактивных дорогостоящих адсорбентов (адсорбционные установки).

Относительной простотой и экономической целесообразностью, на наш взгляд, обладают мембранные установки. Они позволяют производить большой поток кислорода (содержание O_2 от 21 до 50 % об.), что в полной мере удовлетворяет технологии процесса Клауса.

Принцип работы мембранных систем основан на разнице в скорости проникновения компонентов газа через вещество мембраны. Половолоконная мембрана состоит из пористого полимерного волокна с нанесенным на его внешнюю поверхность газоразделительным слоем. Конструктивно половолоконная мембрана компонуется в виде цилиндрического картриджа, который представляет собой катушку с намотанным на нее особым образом полимерным волокном; принципиальный вид данного картриджа изображен на рис. 2 (по данным АО «Грасис»).

Газовый поток под давлением подается в пучок мембранных волокон. Разделение газовой смеси происходит за счет разницы парциальных давлений на внешней и внутренней поверхностях половолоконной мембраны. Газы, «быстро» проникающие через полимерную мембрану (например: H_2, CO_2, O_2, пары воды), поступают внутрь волокон и выходят из мембранного картриджа через один из выходных патрубков. Газы, «медленно» проникающие через мембрану (например, CO, N_2, CH_4, высшие углеводороды), выходят из мембранного модуля через второй выходной патрубок [7, 8].

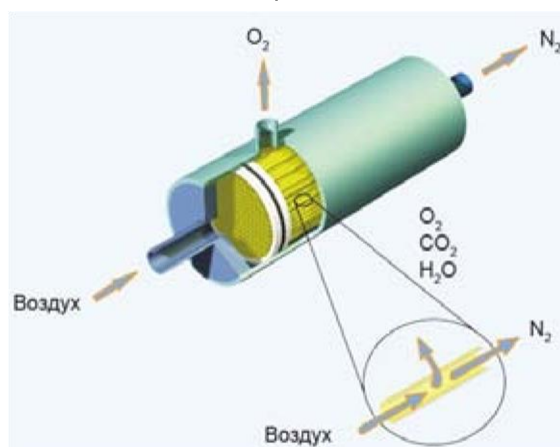


Рис. 2. Принципиальный вид мембранного цилиндрического картриджа

В качестве системы управления мембранной кислородной установкой используются высокоинтеллектуальные системы управления, которые обеспечивают полный контроль над работой установки [7, 8].

Как отмечалось ранее, эксплуатация установки утилизации сероводородного газа и производства гранулированной серы показала, что периодически проис-

ходит конденсация и отложение серы на внутренней поверхности трубопровода от сероуловителя Е-1 до печи дожига П-1. Ввиду того, что по проекту толщина теплоизоляционного слоя составляет 40 мм, температура стенки трубопровода перед печью дожига уменьшается и происходит отложение серы на стенках трубопровода.

Отложения серы накапливаются и ухудшают пропускную способность трубопровода, что приводит к снижению производительности установки и увеличению давления в газовом тракте. Забивание трубопровода может также привести к аварийной остановке установки.

Для минимизации конденсации и отложения серы на внутренней поверхности трубопровода от сероуловителя до печи дожига предлагается смонтировать электрообогрев для поддержания температуры стенки трубопроводав пределах 130-135 °С.

В качестве источника для электрообогрева стенок трубопровода до печи дожига возможен саморегулирующийся греющий кабель. После проведения тепловых и материальных расчетов определена его длина – 430 м.

Заключение. Таким образом, внедрение нового лопаточного каплеуловителя в АО «МГПЗ» и использование метода обогащения технологического воздуха кислородом позволило увеличить выпуск продукции (элементарной серы) и снизить нагрузку на воздуходувки и печи дожига.

Проблема конденсации и отложения серы на внутренней поверхности трубопровода решена монтированием электрообогрева для поддержания температуры стенки трубопровода. Это дало возможность минимизировать риски остановки установки и сброса сероводородного газа на факел.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подшивалин А.В. Современная технология производства элементарной серы. *Нефтегазовое дело. 2006*. № 1. С. 231-234. [Podshivalin A.V. Modern technology of elementary sulfur production. Oil and gas business. 2006. № 1. P. 231-234. (In Russ.)]
2. Касюк Ю.М., Дружинин О.А., Анисимов С.Н., Пахомов С.С., Мельчаков Д.А., Хандархаев С.В., Твердохлебов В.П., Бурюкин Ф.А., Голованов И.В. Проектные и технические решения по строительству установки утилизации сероводородсодержащего газа на ОАО «АНПЗ ВНК». *Технология нефти и газа. 2009*. № 6. С. 3-7.
3. [Kasyuk Yu.M., Druzhinin O.A., Anisimov S.N., Pakhomov S.S., Melchakov D.A., Khandarkhaev S.V., Tverdokhlebov V.P., Buriukin F.A., Golovanov I.V. Design and technical solutions for the construction of a hydrogen sulfide-containing gas utilization unit at JSC “ANPZ VNK”. *Technology of oil and gas. 2009.* No. 6. P. 3-7.].
4. Касюк Ю.М., Дружинин О.А., Анисимов С.Н., Пахомов С.С., Мельчаков Д.А., Хандархаев С.В., Твердохлебов В.П., Бурюкин Ф.А., Голованов И.В.

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 1
March 2024

Проектные и технические решения по строительству установки утилизации сероводородсодержащего газа на ОАО «АНПЗ ВНК». *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2009*. № 4. С. 12-15.

5. [Kasyuk Yu.M., Druzhinin O.A., Anisimov S.N., Pakhomov S.S., Melchakov D.A., Khandarkhaev S.V., Tverdokhlebov V.P., Buriukin F.A., Golovanov I.V. Design and technical solutions for the construction of a hydrogen sulfide-containing gas utilization unit at JSC «ANPZ VNK». World of oil products. Bulletin of oil companies. 2009. No. 4. P. 12-15. (In Russ.)].
6. Соркин Я.Г. Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды. М., Химия, 1975. [Sorkin Ya.G. Features of processing of sulphurous oils and environmental protection. M., Chemistry, 1975].
7. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. М.: Химия, 1985. 464 с. [Zhorov Yu.M. Thermodynamics of chemical processes. Petrochemical synthesis, processing of oil, coal and natural gas. M.: Chemistry, 1985. 464 p. (In Russ.)].
8. Аяпбергенов Е.О. Особенности технологии получения элементарной серы на установках Клауса из сероводорода кислых газов. *Современные научные исследования и инновации. 2012*. № 10 [Электронный ресурс]. URL: http://web.snauka.ru/issues/ 2012/10/17654.
9. [Ayapbergenov E.O. Features of the technology for obtaining elemental sulfur in the Claus plants from hydrogen sulphide hydrogen gases. *Modern scientific research and innovations. 2012*. № 10 [Electronic resource] (In Russ.). URL: http://web.snauka.com/issues/ 2012/10/17654].
10. Ahamparam S., Harrison S., Linde. Oxygen enrichment of desulphurization process. *Oil and gas technologies. 2013*. № 7. P. 90-92.
11. Chandrasekaran S., Rajamani N.K., Joshi M.K., Goyal C.D. Technology of enrichment with oxygen. *Oil and gas technologies. 2011*. № 7. P. 81-82.